# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-10055 (P2000-10055A)

(43)公開日 平成12年1月14日(2000.1.14)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> |          | 識別記号                  | FΙ        |          |            |              | テーマコード(参考) |
|---------------------------|----------|-----------------------|-----------|----------|------------|--------------|------------|
| G02C                      | 7/04     |                       | G02C 7    | 7/04     |            |              | 2H006      |
| A61L                      | 27/00    | ,                     | A61L 27   | 7/00     |            | D            | 4 C 0 8 1  |
| B 2 9 D                   | 11/00    |                       | B29D 11   | 1/00     |            |              | 4F073      |
| C08J                      | 7/16     |                       | C08J 7    | 7/16     |            |              | 4 F 2 1 3  |
| G 0 2 B                   | 1/04     | •                     | G 0 2 B 1 | 1/04     |            |              | 4 J O 2 6  |
|                           |          | 審査請求                  | 未請求 請求項   | の数3      | OL         | 全 5 頁        | ) 最終頁に続く   |
| (21)出願番り                  | ———<br>身 | 特顧平10-172449          | (71)出願人   | 00013124 | <b>4</b> 5 |              |            |
|                           |          |                       | ·         | 株式会社     | ヒシー        | ۴            |            |
| (22)出顧日                   |          | 平成10年6月19日(1998.6.19) |           | 東京都文     | 京区         | 本郷2丁目        | 40番2号      |
|                           |          |                       | (72)発明者   | 小林 和     | 1則         |              |            |
|                           |          |                       |           | 東京都文     | 京区         | <b>本郷二丁目</b> | 40番2号 株式会  |
|                           |          |                       |           | 社シード     | 内          |              |            |
|                           |          |                       | (72)発明者   | 桜井 湾     | 孑          |              |            |
|                           |          |                       |           | 東京都文     | 京区         | 本郷二丁目        | 40番2号 株式会  |
|                           |          |                       |           | 社シート     | 内          |              |            |
|                           |          |                       | (74)代理人   | 10006538 | 85         |              |            |
|                           |          |                       |           | 弁理士      | 山下         | 穣平 (         | 外1名)       |
|                           |          |                       |           |          |            |              | 最齢取1でなる    |
|                           |          |                       |           |          |            |              | 最終頁に続く     |

# (54) 【発明の名称】 親水性眼用レンズ及びその製造方法 (57) 【要約】

【課題】 長期間の装用サイクルに充分耐えられる親水 処理法による眼用レンズの製造方法、並びに、耐汚染性 が良好であり装用感が良好な眼用レンズを提供する。

【解決手段】 眼用レンズを、水溶性過酸化物を含有する親水性化合物溶液中に浸漬してグラフト重合することによる親水性眼用レンズの製造方法、並びに、該製造方法により得られた親水性眼用レンズ。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 眼用レンズを、水溶性過酸化物を含有する親水性化合物溶液中に浸漬してグラフト重合することを特徴とする親水性眼用レンズの製造方法。

【請求項2】 前記親水性化合物がポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートまたはグリセロールモノ(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1記載の親水性眼用レンズの製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の親水性眼用レンズの製造方法により得られたことを特徴とする親水性眼用レンズ。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性眼用レンズ 及びその製造方法に関する。更に詳しく述べるなら、親 水性化合物をコンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用 レンズ表面にグラフト重合することにより、親水性眼用 レンズを簡単に製造するものである。

#### [0002]

【従来の技術】現在市販されているコンタクトレンズは その性状から軟質コンタクトレンズと硬質コンタクトレ ンズの2種に大別される。

【0003】これらのうち硬質コンタクトレンズは軟質コンタクトレンズに比べ取り扱いが簡便で、視力矯正効果も優れており広く使用されている。しかしながら、従来からのポリメチルメタクリレートなどを使用した硬質コンタクトレンズは軟質コンタクトレンズに比べ装用感が劣り、酸素透過量が小さいため角膜への負担も大きい。

【0004】そこで、より一層装用感を向上させた硬質 コンタクトレンズとして、シロキサン結合を有する (メタ) アクリレートを主成分とした酸素透過性硬質コンタクトレンズや、フッ素含有 (メタ) アクリレートを使用して耐汚染性を向上させたレンズが多く開発されている。しかしながら、これらを主成分としたコンタクトレンズは素材の疎水性が強く、これを改善するために各種表面処理が行われている。

【0005】例えば、過酸化水素及び有機化合物をプラズマ状態で含む作用ガスによる親水化処理(特表平9-501705号公報)や光触媒を用いて紫外線照射による基材表面の親水化処理(特開平9-77535号公報)など、酸素ガス、不活性ガス、炭化水素ガスなどのプラズマによる親水化、シランカップリング剤、酸ーアルカリ処理、紫外線照射、放射線照射などの親水処理法が報告されている。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】前記コンタクトレンズ 親水処理法では、処理直後の水濡れ性は良好であるが長 時間経過したり、コンタクトレンズをこすり洗いすると その水濡れ性が劣化してしまう。コンタクトレンズを装用するとコンタクトレンズ表面には、涙液中の脂質やたんぱく質などの汚れの付着は避けられず、こすり洗いもしくは酵素や過酸化水素などによる化学的な洗浄を行わなければならない。更に、コンタクトレンズの平均的な使用期間はハードコンタクトレンズで2~3年、ソフトコンタクトレンズでは1年くらいであり、これらの装用サイクルに充分耐えられる親水処理法はこれまでになかった。

【0007】また、従来、プラズマ照射によるグラフト重合を行いコンタクトレンズ表面の親水化処理法も提案されているが、これはプラズマ処理後のコンタクトレンズを空気中にさらして発生した過酸化物を利用してグラフト重合するものであるため、コンタクトレンズ表面に親水性モノマーが均一にグラフトされなかったり、充分な量の親水性モノマーがコンタクトレンズ表面にグラフトされない場合があった。

【0008】一方、コンタクトレンズ表面の状態よりコンタクトレンズへの汚染性が左右され、一般にコンタクトレンズ表面がイオン性であるとタンパク質が付着し易くなる傾向にあり、また表面が疎水性の強い状態にあると脂質が付着し易くなる傾向にある。従って、これら諸問題を解決するために非イオン性かつ親水性の高いモノマーをコンタクトレンズ表面に処理することが望まれる

【0009】本発明の課題は、長期間の装用サイクルに 充分耐えられる親水処理法による眼用レンズの製造方法 を提供し、かつ耐汚染性が良好であり装用感が良好な眼 用レンズを提供することである。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】本発明では課題を解決するために、眼用レンズを、水溶性過酸化物を含有する親水性化合物溶液中に浸漬してグラフト重合することを特徴とする親水性眼用レンズの製造方法、また該製造方法により得られたことを特徴とする親水性眼用レンズが提供される。

# [0011]

【発明の実施の形態】本発明では、親水性グラフトモノマーとしてポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、はポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレートまたはグリセロールモノ (メタ) アクリレートを使用する。

【0012】これら親水性グラフトモノマーは非イオン性であり親水性も高い。従って、これらモノマーを眼用レンズ表面にコートすると、濡れ性が良好でありながら汚れも付着しにくい眼用レンズを提供することができる。更に、エチレングリコールやプロピレングリコールは生体適合性が高いことで知られており、安全な眼用レンズを提供することができる。

【0013】これら親水性グラフトモノマーの0.01

~90重量%水溶液を調製し、該水溶液に眼用レンズを浸漬してグラフト重合を行う。

【0014】上記以外の本発明の親水化処理に使用可能 な親水性グラフトモノマーの具体例として、(メタ)ア クリル酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒ ドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブ チル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールモノ (メ タ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノ (メ タ) アクリレート、N. N-ジメチル (メタ) アクリル アミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、 N, N-メチルエチル (メタ) アクリルアミド、メチル (メタ) アクリルアミド、エチル (メタ) アクリルアミ ド、N-ビニルピロリドン、 (メタ) アクリル酸ナトリ ウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルベンジル トリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。 【0015】グラフト重合時にはグラフト重合開始剤と して水溶性過酸化物を使用する。本発明のグラフト重合 に使用する水溶性過酸化物の具体例として、過硫酸アン モニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、ペルオ キシー硫酸カリウム、ペルオキシー硫酸ナトリウム、ペ ルオキソほう酸ナトリウム、過酸化水素などが挙げられ る。これら水溶性過酸化物を用いることで眼用レンズ表 面に悪影響を与えず、均一なグラフト重合を可能にし、 また短時間、かつ低温で処理をすることも可能となる。 【0016】また、眼用レンズ表面に酸素ガス、水素ガ ス、炭化水素ガス、有機化合物ガス、不活性ガス、また は空気を単独またはこれらの混合ガスからなるプラズマ を照射してからグラフト重合することも可能であり、プ ラズマ照射することによりグラフト処理前の眼用レンズ が親水性グラフトモノマー水溶液に濡れ易くなり、均一

【0017】本発明では、眼用レンズ表面の親水性モノマーのグラフト密度を高め、より眼用レンズ表面を親水化し、かつ耐摩耗性を向上させるためにポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの親水性多官能モノマーを合わせて使用することができる。

なグラフト重合を可能にする。

【0018】本発明のグラフト重合に用いる眼用レンズは、(メタ)アクリルエステル系単量体、ケイ素含有(メタ)アクリルエステル系単量体、スチレン系単量体、ケイ素含有スチレン系単量体、Nービニル複素環式単量体、ビニルエステル系単量体から選ばれ、これら単量体と共重合可能な単量体を含む共重合体である。

【0019】本発明における親水性を付与すべき眼用レンズは、レンズ形状の成形型内にて紫外線重合により得ることが可能であるし、従来よりのチューブ状の型中で重合をした後に目的とするコンタクトレンズ形状に切削、研磨を施して得ることもできる。従って、重合方法は加熱重合や、紫外線照射、γ線照射による重合法を用

いることができる。

【0020】次に、本発明における実施例を以下に示すが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0021】(実施例1)ハードコンタクトレンズ(株式会社シード製:A-1)を1重量%グリセロールモノメタクリレート水溶液10mLに浸漬した。ここにグラフト重合触媒として過硫酸カリウムを0.01重量%添加し、50℃で30分間反応させてコンタクトレンズ表面にグリセロールモノメタクリレートをグラフトした。反応終了後、親水化処理されたコンタクトレンズの接触角を液適法にて測定し、親水化処理後の耐摩耗性を評価するために、処理を施した。

【0022】(実施例2)ハードコンタクトレンズ(株式会社シード製:Hi-O<sub>2</sub>)を1重量%ポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量約1000)水溶液10mLに浸漬した。グラフト重合触媒として過硫酸アンモニウムを0.01重量%添加し、50℃で30分間反応させてコンタクトレンズ表面にポリエチレングリコールモノメタクリレートをグラフトした。反応終了後、親水化処理されたコンタクトレンズの接触角を液適法にて測定し、親水化処理後の耐摩耗性を評価するために、処理を施した。

【0023】(実施例3)ハードコンタクトレンズ(株式会社シード製:スーパーHi-O<sub>2</sub>)を1重量%ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(分子量約1200)水溶液10mLに浸漬した。グラフト重合触媒として過硫酸アンモニウムを0.01重量%添加し、50℃で30分間反応させてコンタクトレンズ表面にポリプロピレングリコールモノメタクリレートをグラフトした。反応終了後、親水化処理されたコンタクトレンズの接触角を液適法にて測定し、親水化処理後の耐摩耗性を評価するために、処理を施した。

【0024】(実施例4)ハードコンタクトレンズ(株式会社シード製:α-UV)を1重量%ポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量約1000)水溶液10mLに浸漬した。ここにグラフト重合触媒として過硫酸カリウムを0.01重量%と架橋剤としてポリエチレングリコールジメタクリレート(分子量約1000)を0.01重量%添加し、50℃で30分間反応させてコンタクトレンズ表面にポリエチレングリコールジメタクリレートをグラフトした。反応終了後、親水化処理されたコンタクトレンズの接触角を液適法にて測定し、親水化処理後の耐摩耗性を評価するために、処理を施した。

【0025】(耐摩耗性の評価) こすり洗いの加速試験 として、当業者がコンタクトレンズの研磨に用いる研磨 機で以下の条件にて処理を施した。

【0026】85g荷重、21Hz、5秒間 実施例の結果を表1に示す。

[0027]

| 実施例 | 処理前 | 処理直後 | 処理サイクル(回) |      |              |      |     |     |     |
|-----|-----|------|-----------|------|--------------|------|-----|-----|-----|
|     |     |      | 1         | 5    | 10           | 15   | 20  | 25  | 30  |
| 1   | 85° | 33.  | 35°       | 36°  | 39*          | 36°  | 38' | 33° | 35  |
| 2   | 90° | 35°  | 36°       | 3 6° | 3 <b>5</b> ° | 3 7* | 36° | 33° | 34  |
| 3   | 80° | 3 9° | 38°       | 35°  | 35°          | 33*  | 36° | 30° | 31" |
| 4   | 92* | 28*  | 26°       | 29°  | 28°          | 25°  | 29° | 24° | 26  |

【0028】表1に示したように、グリセロールモノメタクリレートやポリエチレングリコールモノメタクリレートやポリプロピレングリコールモノメタクリレートをグラフトしたコンタクトレンズは良好な水濡れ性を示し、また処理サイクルを30回繰り返しても処理直後の接触角とほとんど変わらない値を示し耐摩耗性に優れたものである。

【0029】 (汚れ評価) 実施例1及び実施例2でグラフト処理を施したコンタクトレ ズの耐汚染性を評価し

た。タンパク質による汚れをマイクロBCA法、脂質に よる汚れをバニリン法にて評価した。その結果を表 2 に 示す。

【0030】表2に示すようにグリセロールモノメタクリレートやポリエチレングリコールモノメタクリレートをグラフトしたコンタクトレンズはタンパク質と脂質の付着が少なかった。

[0031]

【表2】

表2

|  | An title  | 処理 E/7- | たんぱく質付着 | <b>1 π</b> (μg/cm²) | 脂質付着量(μg/cm²) |        |  |  |
|--|-----------|---------|---------|---------------------|---------------|--------|--|--|
|  | 処理レンス     |         | 処理前     | 処理後                 | 処理前           | 処理後    |  |  |
|  | A-1       | GMA     | 98. 34  | 8. 435              | 160. 5        | 5. 643 |  |  |
|  | H i - 0 z | PEGMA   | 103.5   | 9. 321              | 170.4         | 4. 898 |  |  |

GMA:グリセロールモノメタクリレート PEGMA:ポリエチレングリコールモノメタクリレート

【0032】(比較例1)ハードコンタクトレンズ(株式会社シード製:A-1)を1重量%グリセロールモノメタクリレート水溶液10mLに50℃で30分間浸漬した。処理後のコンタクトレンズの接触角を液適法にて測定し、親水化処理後の耐摩耗性を評価するために、処理を施した。

【0033】処理直後の接触角は実施例と同様な接触角を示したが、2~3回の処理によって直ちに処理前の値にもどってしまい、耐摩耗性を示さなかった。

【0034】 (比較例2) ハードコンタクトレンズ (株式会社シード製: Hi-O<sub>2</sub>) を1重量%ポリエチレン

グリコールモノメタクリレート(分子量約1000)水 溶液10mLに50℃で30分間浸漬した。処理後のコ ンタクトレンズの接触角を液適法にて測定し、親水化処 理後の耐摩耗性を評価するために、処理を施した。

【0035】処理直後の接触角は実施例と同様な接触角を示したが、2~3回の処理によって直ちに処理前の値にもどってしまい、耐摩耗性を示さなかった。

【0036】比較例の結果を表3に示す。

[0037]

【表3】

表3

| 比較例 | 処理前 | 処理直後 | 処理サイクル(回) |     |     |   |   |   |   |  |
|-----|-----|------|-----------|-----|-----|---|---|---|---|--|
|     |     |      | 1         | 2   | 3   | 4 | 5 | 6 | 7 |  |
| 1   | 85° | 39°  | 55°       | 81° | 89  | _ | - | _ | _ |  |
| 2   | 90° | 40°  | 48°       | 86° | 87° | _ | _ | - | - |  |

## [0038]

【発明の効果】本発明は、眼用レンズ表面に水溶性過酸 化物を触媒として使用し、特定の親水性化合物をグラフ

ト重合することにより、水濡れ性が長時間の使用でも低 下しない装用感の良好なコンタクトレンズを提供するこ とができる。

## フロントページの続き

// C08F 291/00

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

FΙ C 0 8 F 291/00 テーマコード(参考)

299/02

4 J 0 2 7

(72)発明者 宇野 憲治

299/02

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会 社シード内

Fターム(参考) 2H006 BA03

4C081 AB22 AB23 BB01 BB02 BB08

CA062 CA072 CA081 CA082

CA102 CA131 CA271 CA282 CB042 CC03 CC05 CC06

DA01 DC05 EA15

4F073 AA01 BA17 BA18 BA19 BA34

BB02 EA63 FA03

4F213 AA21 AG03 AH74 WA14 WA54

WA57 WB01 WB18

4J026 AA17 AA21 AA37 AA45 AA47

AA61 BA08 BA25 BA30 BA32

BA40 BA50 BB09 CA09 CA10

DB06 DB08 DB14 FA05 GA02

4J027 AC03 AC04 AC06 AJ08 BA01

BA05 BA06 BA07 BA08 BA13

BA14 BA15 BA21 CB02 CC02

CD04 CD08